

CA1 EP 53077E03

Canada. EPS. APCD.

Report EPS 1-AP-77-3

STANDARD REFERENCE METHODS FOR SOURCE TESTING:
MEASUREMENT OF EMISSIONS OF NITROGEN OXIDES FROM
STATIONARY SOURCES. 1979.

CA 1 EP53077E03



Standard Reference Methods for Source Testing: Measurement of Emissions of Nitrogen Oxides from Stationary Sources



Earth Sciences Library

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-77-3

Air Pollution Control Directorate
April 1979

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes, and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Review; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 1C8, Ontario, Canada.

**STANDARD REFERENCE METHODS FOR SOURCE TESTING:
MEASUREMENT OF EMISSIONS OF NITROGEN OXIDES FROM
STATIONARY SOURCES**

Air Pollution Control Directorate
Environmental Protection Service

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-77-3
April 1979

© Minister of Supply and Services Canada 1979

Cat. No. En42-1/77-3

ISBN 0-662-50373-2

FOREWORD

The method described in this report is adopted, with permission, from ASTM D 1608, Copyright American Society for Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pennsylvania 19103, U.S.A. It may be used in conjunction with methods described in Report EPS 1-AP-74-1 to determine the emission of nitrogen oxides from stationary sources. The application of the method to a specific source will be prescribed in guidelines and regulations applicable to the source.



Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Toronto

<https://archive.org/details/31761056865413>

TABLE OF CONTENTS

	Page
FOREWORD	i
LIST OF FIGURES	iv
1 SCOPE AND APPLICATION	1
2 SUMMARY OF METHOD	1
3 SIGNIFICANCE	1
4 INTERFERENCES	1
5 APPARATUS	2
6 REAGENTS	4
7 SAFETY PRECAUTIONS	6
8 PROCEDURE	6
9 CALIBRATION	10
10 CALCULATIONS	10
11 PRECISION AND ACCURACY	12
BIBLIOGRAPHY	14
REFERENCE	15

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	SAMPLE TRAIN FOR DETERMINATION OF OXIDES OF NITROGEN	3
2	NO _x DATA SHEET	8
3	NO _x CALCULATION SHEET	13

1 SCOPE AND APPLICATION

1.1 This method describes the phenol-disulphonic acid colourimetric procedure for the determination of total oxides of nitrogen (nitrous oxide (N_2O) excepted) in gaseous emissions from combustion and other nitrogen oxidation processes.

1.2 It is applicable to a concentration range of oxides of nitrogen as nitrogen dioxide (NO_2) of two to several thousand parts per million (four to several thousand milligrams per dry standard cubic metre).

1.3 Since the grab sampling technique used takes a relatively small sample over a very short period of time, the result obtained will be an instantaneous measure of the nitrogen oxides and, therefore, will be representative of the emissions only if the gas stream is well mixed and the concentration constant with time. Multiple samples are recommended.

2 SUMMARY OF METHOD

2.1 The gas sample is admitted into an evacuated flask containing an oxidizing absorbing solution of hydrogen peroxide in dilute sulphuric acid. The oxides of nitrogen are converted to nitric acid by gas phase oxidation due to oxygen in the sample, and by the absorbing solution. The resulting nitrate ion is reacted with phenol-disulphonic acid to produce a yellow compound (the tri-ammonium salt of 6-nitro-1-phenol-2, 4-disulphonic acid) which is measured colourimetrically. Calibration curves, prepared from samples of known nitrate content, are used to determine the amount of nitrate in the sample with results expressed as nitrogen dioxide.

3 SIGNIFICANCE

3.1 This method provides a means to measure the total nitrogen oxides (NO_x) content of gaseous emissions for purposes such as determining compliance with regulations, studying the effect of various abatement procedures on NO_x emission, and checking the validity of instrumental measurements.

4 INTERFERENCES

4.1 Inorganic nitrates, nitrites or organic nitrogen compounds that are easily oxidized to nitrates interfere with the method and give erroneously high results. The presence of certain reducing agents, for example, sulphur dioxide (SO_2), may interfere by consuming part of the hydrogen peroxide in the absorbing solution to leave an inadequate amount for reaction with the oxides of nitrogen. Halides tend to lower the results, but

interference from halide ion (and lead) is negligible in the concentration usually encountered in combustion sources.

4.2 The role of some of the constituents of combustion effluents as possible interfering substances has not been thoroughly investigated.

5 APPARATUS

5.1 Sampling Train (Figure 1)

5.1.1 Probe. Borosilicate glass, approximately 6-mm ID (inside diameter), fitted with a 12/5 spherical joint for attachment to the three-way stopcock on the sample collection flask, provided with a filter on the inlet end for removal of particulate matter, long enough to extend about one third to halfway into the stack or duct, heated and insulated sufficiently well to prevent condensation of moisture while purging and sampling.

5.1.2 Collection Flask. A 2-litre round-bottom glass flask with a short-neck 24/40 standard taper joint, protected against implosion or breakage with tape or foamed plastic, with known calibrated volume.

5.1.3 Stopcock. A three-way, T-bore stopcock with a 20/40 standard taper joint for attachment to the sample collection flask, and a 12/5 spherical joint for attachment to the sample probe.

5.1.4 Stopcock Grease. High-vacuum, high-temperature, inert stopcock grease.

5.1.5 Mercury Manometer. An open-end 1-metre U-tube mercury manometer with 1-mm scale graduation.

5.1.6 Squeeze-Bulb. A rubber, valved, one-way squeeze-bulb to purge the sample probe.

5.1.7 Vacuum Pump. A portable vacuum pump capable of evacuating the sample collection flask to a pressure of about 25 mm Hg absolute.

5.1.8 Stopcock or Valve. The evacuating and purging systems are connected to the sample flask through a valve or stopcock.

5.1.9 Thermometer. Dial or glass with 1°C divisions over an approximate range of -5 to 50°C, capable of measuring to within $\pm 1^\circ\text{C}$.

5.1.10 Barometer. A portable barometer capable of measuring atmospheric pressure to ± 2 mm Hg.

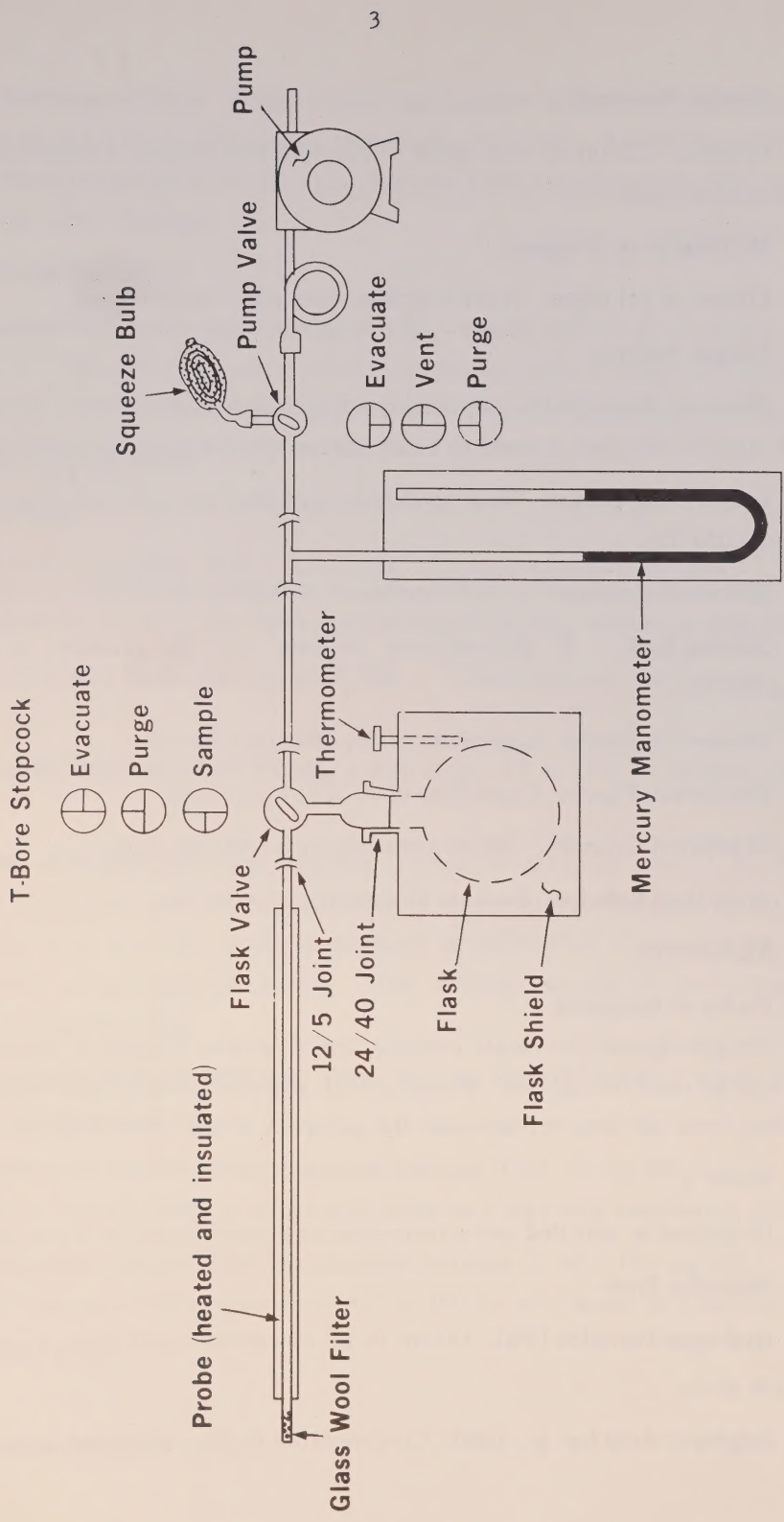


FIGURE 1 SAMPLING TRAIN FOR DETERMINATION OF OXIDES OF NITROGEN

5.2 Sample Recovery

5.2.1 Bottles. 120-ml or 4-oz glass or polyethylene storage bottles with leak-free, non-contaminating caps.

5.2.2 Microburet or Dropper.

5.2.3 Litmus or pH Paper. A pH indicator over the 7-14 pH range.

5.3 Sample Analysis

5.3.1 Steam or Water Bath. Operating at approximately 100°C. An electric hot plate is not suitable because it tends to cause spattering and possible loss of sample.

5.3.2 Evaporating Dishes. New condition, unetched borosilicate glass or porcelain, about 200-ml capacity.

5.3.3 Spectrophotometer. A unit capable of measuring absorbance at 405 nm.

5.3.4 Stirring Rod. A polyethylene stirring rod to prevent scratching the evaporating dishes.

5.3.5 Volumetric Flasks. Capacities of 50, 100 and 1000 ml.

5.3.6 Volumetric Pipets. Capacities of 1, 2, 3, 4 and 5 ml.

5.3.7 Graduated Cylinder. 100-ml capacity with 1-ml divisions.

5.3.8 Analytical Balance. Capable of measuring to 0.1 mg.

6 REAGENTS

6.1 Purity of Reagents

Reagent-grade chemicals meeting the American Chemical Society Standards for purity shall be used throughout. Where no such standards exist, other reagents may be used providing their use does not decrease the accuracy of the determination.

6.2 Water

Deionized or distilled and nitrate-free as demonstrated by a low blank.

6.3 Sampling Train

6.3.1 Hydrogen Peroxide (3%). Dilute 10 ml of concentrated H_2O_2 (30%) to 100 ml. Prepare fresh daily.

6.3.2 Sulphuric Acid (sp. gr. 1.84). Concentrated H_2SO_4 , minimum assay 95%.

6.3.3 Absorbing Solution. Prepare absorbing solution by adding 3 ml of concentrated sulphuric acid (H_2SO_4) to distilled water and diluting to 1 litre. To 100 ml of this solution add 3 ml of 3% hydrogen peroxide (H_2O_2). Prepare fresh solutions daily and protect from extreme heat or direct sunlight.

6.4 Sample Recovery

6.4.1 Sodium Hydroxide (approximately 1 N). Slowly add 40 g of sodium hydroxide (NaOH) pellets to 800-900 ml of water in a 2-litre beaker with stirring until all pellets are dissolved. Dilute to 1 litre with water and mix well. Store in an airtight storage bottle.

6.4.2 Red Litmus Paper.

6.5 Analysis

6.5.1 Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Pure white solid. Caution: handle with care.

6.5.2 Sulphuric Acid (sp. gr. 1.84). Concentrated H_2SO_4 , minimum assay 95%.

6.5.3 Ammonium Hydroxide (sp. gr. 0.90). Concentrated ammonium hydroxide (NH_4OH).

6.5.4 Fuming Sulphuric Acid (H_2SO_4 + free SO_3). 15 to 18% by weight, free sulphur trioxide.

6.5.5 Phenol-Disulphonic Acid Solution. Dissolve 25 g of phenol in 150 ml of concentrated H_2SO_4 (sp. gr. 1.84) by heating on a steam bath. Cool, add 75 ml of fuming H_2SO_4 (15-18% SO_3) and heat on the steam bath at 100°C (212°F) for 2 hours. Cool and store in a dark glass-stoppered bottle. The solution should be colourless. Note: deteriorates on long standing.

6.5.6 Potassium Nitrate (KNO_3). Oven dry at $105-110^\circ\text{C}$ for 2 hours just before preparing the standard solution.

6.5.7 Potassium Nitrate, Stock Standard Solution (1 ml = 1 mg NO_2). Dissolve exactly 2.1980 g of dried KNO_3 in water and dilute to 1 litre in a volumetric flask.

6.5.8 Potassium Nitrate, Working Standard Solution (1 ml = 100 μg NO_2). Dilute 10 ml of the stock standard KNO_3 solution (6.5.7) to 100 ml with water in a volumetric flask.

7 SAFETY PRECAUTIONS

7.1 The glass sample collection flask, which is evacuated during the sampling procedure, must be covered with tape or foamed plastic to avoid injury in case of implosion or breakage.

7.2 The fuming sulphuric acid used in preparing the phenol-disulphonic acid reagent is highly corrosive and fumes in moist air. Protective gloves, apron and face shield should be worn and the reagent preparation carried out in a hood.

7.3 Concentrated acids and bases are used throughout the laboratory procedure. Care should be used when adding them to other solutions to avoid overheating and skin contact.

7.4 Phenol is absorbed rapidly through the skin; exercise extreme caution during handling.

8 PROCEDURE

8.1 Sampling

8.1.1 Preparation of Collection Train. Pipet 25.0 ml of absorbing solution into a calibrated sampling flask and attach the three-way stopcock to the flask (Note 1) with the T-bore in the purge position. Assemble the sampling apparatus as shown in Figure 1, making sure that all ground glass joints have been properly greased and that all joints and fittings are tight and leak-free. Turn the flask stopcock to the evacuate position and evacuate the flask to the incipient boiling point of the solution. If the incipient boiling point of the solution cannot be seen, it will be indicated on the manometer by a low and constant reading (usually around 20-30 mm Hg absolute). Shut off the pump valve and then the pump. Check for leakage by observing the manometer for any pressure increase. If there are leaks in the sampling train, eliminate them by appropriate action.

8.1.2 Sample Collection. Insert the sampling probe about one third to halfway into the stack or duct in such a way as to prevent leakage of air into the stack around the probe. Turn the flask stopcock to the purge position. Using a pump or a valved rubber squeeze-bulb, thoroughly purge the sampling probe and the flask stopcock with the sampling gas until the probe and stopcock are warmed to the gas temperature and free from condensate. If condensation remains, heat the probe and purge until the condensation disappears. With the pump valve and pump shut off, turn the flask stopcock to the evacuate position and record the flask temperature and absolute pressure. A data sheet

similar to Figure 2 can be used to record the field data. Immediately turn the stopcock to the sample position so that the gas enters the flask and the pressures in the flask and the sample line are equalized (usually about 15 seconds are sufficient). Turn the stopcock to the purge position and remove the flask from the sampling train assembly. Shake the flask for 5 minutes and allow the gas to remain in contact with the absorbing solution overnight.

Note 1 - The end 6 mm of the male T24/40 standard taper joint is not lubricated, to minimize contact of the gas sample with stopcock grease during absorption.

8.2 Sample Recovery

8.2.1 After the absorption period is completed, record the barometric pressure and the room temperature where the sample has stood. Connect one arm of the sample flask stopcock to the open-end manometer, turn the stopcock to open the flask to the manometer, and read the difference between the mercury levels in the manometer. The absolute internal pressure in the flask is then the barometric pressure less this difference.

8.2.2 Transfer the absorbing solution quantitatively from the flask into a 200-ml evaporating dish (Notes 2, 3, 4). Pipet 25.0 ml of unused absorbing solution into another evaporating dish for a blank and add the same amount of water to this dish as was used in transferring the sample. Proceed with the blank in the same manner as directed for the sample.

Note 2 - If the sample is expected to have a high concentration of oxides of nitrogen, transfer it to a 50-ml volumetric flask instead of the evaporating dish, and dilute to the mark with water. Select a suitable aliquot and pipet it into a 200-ml evaporating dish. Likewise, dilute 25.0 ml of unused absorbing solution to 50 ml and pipet an aliquot equal to that of the sample into a 200-ml evaporating dish for a blank.

Note 3 - To save time a 15-ml aliquot of the used absorbing solution may be pipetted into the evaporating dish, rather than quantitatively transferring the whole solution. This is permissible if the concentration of nitrogen dioxide (NO_2) is high enough, and if the evacuation of the flask prior to admitting the sample was to the incipient or flash boiling point of the unused absorbing solution. Evacuation up to 1 minute after flash boiling appears to result in about a 1-percent decrease in the volume of the solution.

Note 4 - If it is necessary to reuse the sampling flask immediately or to ship the used absorbing solution back to a laboratory for analysis, the entire used absorbing solution or a 15-ml aliquot may be quantitatively transferred to a leak-free bottle until ready for analysis.

8.3 Analysis

8.3.1 Add NaOH solution to the sample solution in the evaporating dish and to the blank until each is just basic to litmus or pH paper. Do not add any excess NaOH. Evaporate each to dryness on a water bath and allow to cool. Very carefully add 2 ml of phenol-disulphonic acid solution to each residue and triturate with a polyethylene rod to ensure complete contact of the residue with the solution. Add 1 ml of water and 4 drops of H_2SO_4 (sp.gr. 1.84) to each and heat on the water bath for 3 minutes with occasional stirring. Allow the mixture to cool, add 10 ml of water to each and mix well by stirring. Add 15 ml of fresh, cool NH_4OH dropwise to each with constant stirring. Test with litmus paper to make sure an excess of the NH_4OH is present.

8.3.2 If visible particles can be seen in the solutions, filter through 7-cm, rapid, medium-texture filter papers (Note 5) into 50-ml volumetric flasks. Wash the evaporating dishes three times with 4 to 5 ml of water and pass the washings through the filters. Make up the volumes of the solutions to 50 ml with water and mix thoroughly.

Note 5 - The use of the same grade of filter paper should be adhered to in preparing the calibration curves and running the samples. It has been found that some yellow colour is retained on the paper when filtering more concentrated samples. This factor must be taken into account by using the same type of filter paper throughout, or by continuing to wash until no colour is retained in any case. Alternatively, the ammoniacal solutions may be centrifuged, instead of filtered, after dilution to 50 ml.

8.3.3 Read the absorbance of the sample solution against the blank in suitable equipment for measurement at 405 nm. If the absorbance falls beyond the range of calibration, thinner cells may be used or a suitable aliquot selected. Dilute the aliquot and the blank to the same volume and read the absorbance of the sample aliquot against that of the blank aliquot.

8.3.4 Convert the photometric readings to micrograms of NO_2 by means of the calibration curves.

Note 6 - The calibration curves must not be assumed to be usable over any protracted length of time. It is suggested that standards be run along with the samples each time a set is run, or at least every few days if samples are being run daily.

9 CALIBRATION

9.1 Sample Collection Flask Volume

Fill the sample flask and stopcock assembly with water up to the stopcock plug. Determine the volume to ± 10 ml by measuring either the volume or weight of the water contained in the assembly. Number and record the volume on the flask.

9.2 Spectrophotometer Calibration

Prepare a calibration curve to cover a range of about 0 to 125 ppm NO_2 , based on 2000-ml samples of dry gas at 25°C and 760 mm Hg. Using a microburet or pipets, transfer 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 ml of the working standard KNO_3 (1 ml = 100 μg NO_2) into the 200-ml evaporating dishes and add 25.0 ml of absorbing solution to each. Proceed in accordance with 8.3 and 8.4. Construct a calibration curve by plotting the absorbancies of the solutions at 405 nm against the micrograms of NO_2 .

Note 7 - Higher sample concentrations may be analyzed using this curve by taking smaller aliquots of the absorbing solution and/or by diluting the colour-developed solution before reading on the spectrophotometer.

10 CALCULATIONS

10.1 Gas Sample Volume Correction

Correct the volume of the dry gas sample (after removal of absorbed constituents) to 25°C and 760 mm Hg.

10.1.1 Calculate the volume of gas sample as follows:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad V_c &= (V_f - V_a) \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) \frac{T_{\text{ref}}}{P_{\text{ref}}} \\
 &= (V_f - V_a) \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) 0.392
 \end{aligned}$$

Where:

- V_c - corrected volume of sample gas, ml
- V_f - volume of sample collection flask, ml
- V_a - volume of absorbing solution used, 25 ml

P_i	-	initial absolute pressure in flask prior to sampling, mm Hg
P_f	-	final absolute pressure in flask after absorption period, mm Hg
T_i	-	initial absolute temperature of flask prior to sampling, degrees K (Celsius + 273)
T_f	-	final absolute temperature of flask after absorption period, degrees K (Celsius + 273)
T_{ref}	-	reference temperature, 298°K
P_{ref}	-	reference pressure, 760 mm Hg

10.2 Calculate the concentration of nitrogen oxides (as NO_2) as follows:

$$(2) \quad C_{\text{NO}_2} = \left(\frac{24.45 \times 10^3}{46.01} \right) \frac{W}{V_c}$$

Where:

C_{NO_2}	-	concentration of NO_2 in ppm on a dry basis at 25°C and 760 mm Hg
V_c	-	corrected volume of gas sample, ml
W	-	weight of NO_2 found in gas sample, μg
24.45×10^3	-	standard molar gas volume, ml, at 25°C and 760 mm Hg
46.01	-	molecular weight of NO_2

Note 8 - Parts per million by volume of NO_2 may be converted to milligrams per cubic metre (mg/m^3) or to pounds per cubic foot (lb/ft^3) by multiplying by 1.88 and 1.17×10^{-7} , respectively. Figure 3 is a useful table for calculation purposes.

10.3 Calculate the mass emission of nitrogen oxides as follows:

$$(3) \quad \text{ER}_{\text{NO}_2} = Q_s \times C_{\text{NO}_2} \times 1.88 \times 10^{-6}$$

Where:

ER_{NO_2}	-	emission rate of NO_x (as NO_2) on a dry basis at 25°C and 760 mm Hg, kg/h
C_{NO_2}	-	concentration of NO_2 in ppm on a dry basis at 25°C and 760 mm Hg
Q_s	-	volumetric stack gas flow rate on a dry basis at 25°C and 760 mm Hg, m^3/h (see Report EPS 1-AP-74-1, Equation B-2)
1.88×10^{-6}	-	conversion factor, ppm to kg/m^3 at 25°C and 760 mm Hg

11 PRECISION AND ACCURACY⁽¹⁾

11.1 An interlaboratory study of the precision and accuracy of determining oxides of nitrogen in gaseous combustion products using the phenol-disulphonic acid method yields the following estimates of the variance of the method.

For determinations of nitrogen oxide in the range of 20 to 2000 ppm NO₂, the relationship of the between-laboratory component of variance, S_B (an estimate of reproducibility), and the mean NO₂ concentration, C_{NO₂}, is:

$$(4) \quad S_B = 2.21 \sqrt{C_{NO_2}} - 1.18$$

For the same range, the relationship of the within-laboratory component of variance, S_W (an estimate of the repeatability), and the mean NO₂ concentration, C_{NO₂}, is:

$$(5) \quad S_W = 1.52 \sqrt{C_{NO_2}} - 4.21$$

S_B, S_W, and C_{NO₂} are expressed in ppm NO₂.

Separate field tests done as part of the same study resulted in a between-laboratory standard error of 14.5 ppm for NO₂ concentrations of 90 to 260 ppm. Moreover, the study revealed that there was no significant bias in the determination at the 99-percent confidence level.

11.2 The following equation defines the 95-percent confidence interval (C.I.) for the average of several concentrations determinations by any laboratory.

$$(6) \quad C.I. = C_{NO_x} \pm 1.96 \sqrt{S_B^2 + \frac{S_W^2}{n}}$$

Where n = the number of determinations used in calculating the average.

11.3 The accuracy of the method was examined over two concentration ranges with known nitric oxide spikes. The average determinations differed from the true values by -4.6 and -1.8 percent in the respective concentration ranges of ≤700 and ≥700 ppm C_{NO₂}. Student's t-test indicates that these biases are not statistically significant at the 99-percent confidence level.

Sample Number	Absorbance @ 405 nm	Weight of NO ₂ in Gas Sample W, µg	Corrected Volume of Gas Sample V _C , ml	Concentration of NO ₂			Stack Gas Flow Rate Q _S , m ³ /h	NO _x Emission Rate ER _{NO₂} , kg/h
				ppm	µg/m ³	*lb/ft ³		

FIGURE 3 NO_x CALCULATION SHEET

NO₂, ppm

$$= \left(\frac{24.45 \times 10^3}{46.01} \right) \frac{W}{V_C}$$

NO₂, mg/m³

= NO₂, ppm × 1.88

NO₂, lb/ft³

= NO₂, ppm × 1.17 × 10⁻⁷

* standard cubic foot

BIBLIOGRAPHY

ASTM Method D-1608-60 (67), "Standard Method of Test for Oxides of Nitrogen in Gaseous Combustion Products (Phenol-Disulfonic Acid Procedure)", Book of Standards - Part 23, 1973.

Mortens, H.H., Dee, L.A., Nakamura, J.T. and Jaye, F.C., Improved Phenol-Disulfonic Acid Method for Determination of NO_x from Stationary Sources, Environ. Sci. Technol. 7, 1152, (1973).

Robertson, D.J., Groth, R.H. and Glastris, E.G., Improvements in Phenol-Disulfonic Acid Method for Determination of NO_x , Environ. Sci. Technol., 9, 979 (1975).

REFERENCE

- (1) ASTM Data Series Publication DS55-S8, Howes, Jr., J.E., Pesut, R.N., and Foster, J.F., "Interlaboratory Cooperative Study of The Precision and Accuracy of the Determination of Oxides of Nitrogen in Gaseous Combustion Products" (Phenol Disulfonic Acid Procedure) Using ASTM Method D1608-60, 1973.

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports concernant les règlements, les codes et les accords décrivent les lignes de conduite législatives et administratives actuelles, appuyées par le Service de la protection de l'environnement.

Le Service compte d'autres séries de rapports: politiques et planification; révision économique et technique; développement technologique; surveillance; exposés et mémoires découlant d'enquêtes publiques; évaluations et effets environnementaux.

Prière d'envoyer toute demande de renseignements ayant trait aux rapports du Service à l'adresse suivante: Service de la protection de l'environnement, Ministère de l'Environnement, Ottawa, K1A 1C8, Ontario, Canada.

**MÉTHODES DE RÉFÉRENCE NORMALISÉES EN VUE D'ESSAIS AUX SOURCES:
MESURE DES ÉMISSIONS D'OXYDES D'AZOTE
PROVENANT DE SOURCES FIXES**

Direction générale de l'assainissement de l'air
Service de la protection de l'environnement

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-77-3
Avril 1979

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1979

N° de cat. En42-1/77-3

ISBN 0-662-50373-2

AVANT-PROPOS

La méthode décrite dans le présent rapport est adaptée, avec autorisation, de la méthode ASTM D1608, propriété de l'American Society for Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphie, Pennsylvanie 19103, U.S.A. Elle peut être utilisée avec les méthodes décrites dans le rapport EPS 1-AP-74-1 pour déterminer les émissions d'oxydes d'azote provenant de sources fixes. Son application pour une source particulière sera prescrite dans des lignes directrices et des règlements qui s'appliqueront à cette source.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
AVANT-PROPOS	i
LISTE DES FIGURES	iv
1 PORTÉE ET APPLICATION	1
2 RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE	1
3 IMPORTANCE	1
4 INTERACTIONS	1
5 APPAREILLAGE	2
6 RÉACTIFS	4
7 PRÉCAUTIONS SÉCURITAIRES	6
8 MODE OPÉRATOIRE	6
9 ÉTALONNAGE	10
10 CALCULS	10
11 PRÉCISION ET EXACTITUDE	13
BIBLIOGRAPHIE	14
RÉFÉRENCE	15

LISTE DES FIGURES

1	DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DES OXYDES D'AZOTE	3
2	FEUILLE DE DONNÉES SUR LES NO _x	8
3	FEUILLE DE CALCUL DES CONCENTRATIONS DE NO _x	12

1 PORTÉE ET APPLICATION

1.1 Il s'agit d'une méthode colorimétrique de dosage des oxydes d'azote, sauf le protoxyde d'azote (N_2O), par l'acide phénol-disulfonique dans les émissions produites par la combustion et d'autres réactions entraînant une oxydation de l'azote.

1.2 Elle permet de doser des concentrations de deux à plusieurs milliers de parties par million (quatre à plusieurs milliers de milligrammes par mètre cube sec à T.P.N.) d'oxydes d'azote sous forme de dioxyde d'azote (NO_2).

1.3 Comme la technique d'échantillonnage au hasard employée consiste à prélever un échantillon relativement petit au cours d'une très courte période de temps, le résultat obtenu constituera une mesure de la concentration des oxydes d'azote à un moment donné et, par conséquent, ne sera représentatif des émissions que si un bon mélange de la veine gazeuse est réalisé et que la concentration est constante avec le temps. Il est recommandé de prélever plusieurs échantillons.

2 RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE

2.1 L'échantillon gazeux est introduit dans un ballon, où on a fait le vide, contenant une solution absorbante oxydante de peroxyde d'hydrogène dans de l'acide sulfurique dilué. Les oxydes d'azote sont oxydés en acide nitrique par l'oxygène présent dans l'échantillon et par la solution absorbante. L'ion nitrate réagit à son tour avec l'acide phénol-disulfonique pour donner un composé jaune (sel tri-ammonié de l'acide nitro-6 phénol-1 disulfonique-2,4) qu'on dose par colorimétrie. À l'aide de courbes d'étalonnage établies à partir de concentrations connues de nitrate, on détermine la concentration de nitrate dans l'échantillon qu'on ramène à une concentration de dioxyde d'azote dans les émissions.

3 IMPORTANCE

3.1 Cette méthode constitue un moyen de doser les oxydes d'azote (NO_x) des émissions afin de déterminer si les règlements ont été respectés, d'étudier l'efficacité de diverses méthodes d'élimination de NO_x et de vérifier la validité des mesures prises à l'aide d'instruments.

4 INTERACTIONS

4.1 Les nitrates inorganiques, les nitrites et les composés azotés organiques qui s'oxydent facilement en nitrates gonflent les résultats des dosages. Certains réducteurs, comme le dioxyde de soufre (SO_2), peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène et

empêcher ainsi l'oxydation des oxydes d'azote. Les halogénures ont tendance à faire baisser les résultats; toutefois, l'interaction causée par les halogénures à l'état d'ion (et le plomb) est négligeable aux concentrations ordinaires dans les gaz de combustion à la source.

4.2 Les interactions possibles de certains constituants des émissions de la combustion n'ont pas été étudiées à fond.

5 APPAREILLAGE

5.1 Dispositif d'échantillonnage (figure 1)

5.1.1 Sonde. Tube de verre borosilicaté, de 6 mm environ (diamètre intérieur), assez long pour se rendre à environ un tiers de la distance du centre de la cheminée ou du conduit d'évacuation. Un rodage sphérique (12/5) permet de le raccorder au robinet à trois voies du ballon de prélèvement, et un filtre placé à l'entrée retient les particules. Ce tube est chauffé et assez bien isolé pour empêcher la condensation de l'humidité lors des purges et des échantillonnages.

5.1.2 Ballon de prélèvement. Ballon rond de 2 l, en verre, à col court et à rodage conique normalisé (24/40), et protégé contre l'écrasement ou le bris avec du ruban ou du plastique éponge, dont la capacité est connue avec précision.

5.1.3 Robinet. Robinet à trois voies (en T), à rodage conique normalisé (20/40) pour raccord au ballon et rodage sphérique (12/5) pour raccord à la sonde.

5.1.4 Graisse à robinets. Graisse inerte pour vide poussé et températures élevées.

5.1.5 Manomètre à mercure. Manomètre en U, de 1 m à bout ouvert et gradué en millimètres.

5.1.6 Poire. Poire à soupape en caoutchouc, ne fonctionnant que dans une direction, utilisée pour purger la sonde.

5.1.7 Pompe à vide. Pompe transportable, capable de réduire la pression à environ 25 mm de Hg (pression absolue).

5.1.8 Robinet. Robinet servant à raccorder le ballon aux dispositifs de purge et de production de vide.

5.1.9 Thermomètre. Thermomètre à cadran ou gradué, pouvant mesurer des températures de -5°C à 50°C approximativement avec une précision d'au moins $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

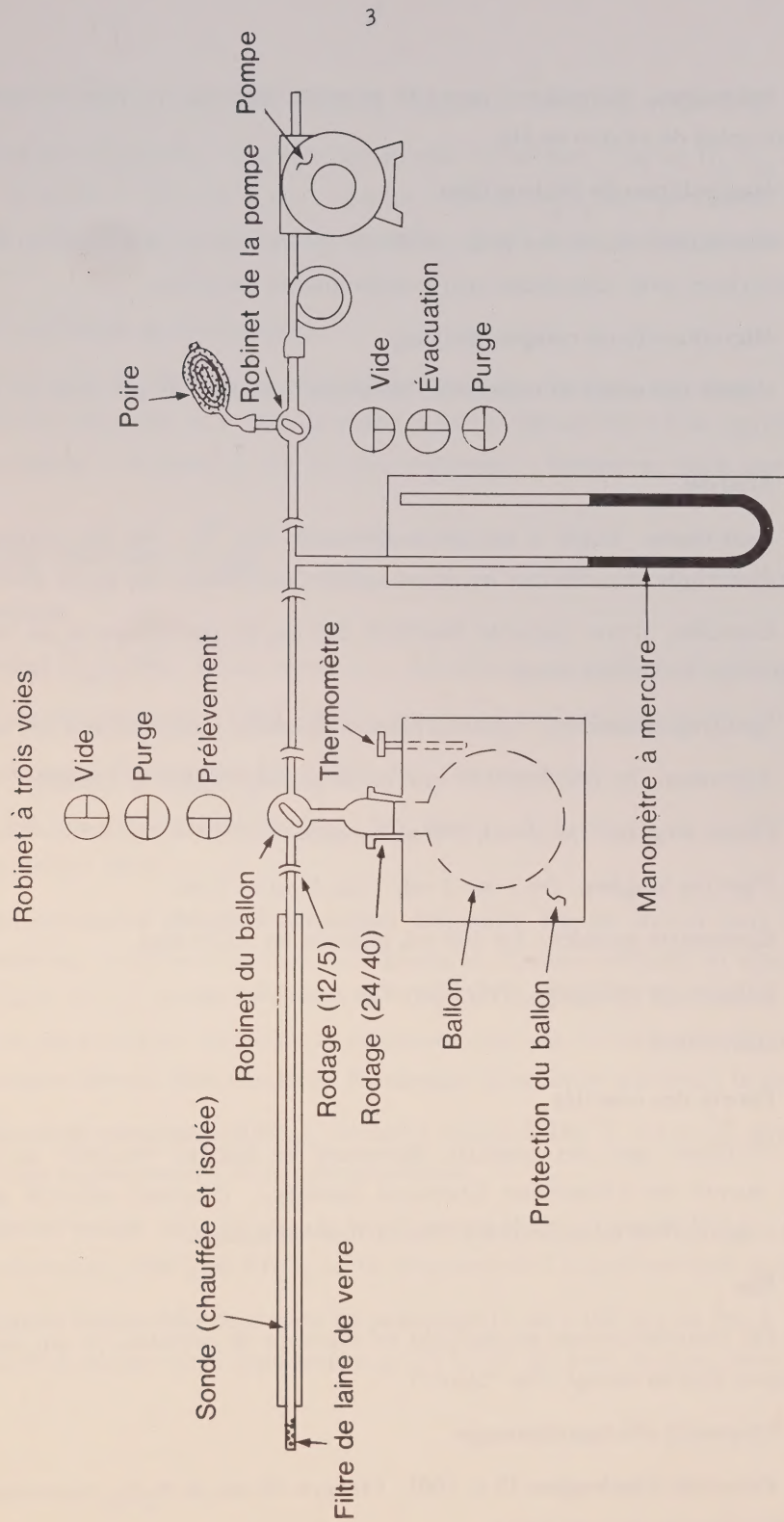


FIGURE 1 DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DES OXYDES D'AZOTE

5.1.10 Baromètre. Baromètre portatif pouvant mesurer la pression atmosphérique avec une précision de ± 2 mm de Hg.

5.2 Manipulation de l'échantillon

5.2.1 Bouteilles. Bouteilles pour conserver l'échantillon, de 120 ml ou 4 oz, en verre ou en polyéthylène, avec capuchons anti-contamination étanches.

5.2.2 Microburette ou compte-gouttes.

5.2.3 Papier tournesol ou indicateur. Pouvant mesurer le pH dans la gamme de 7 à 14.

5.3 Analyse

5.3.1 Bain-marie. Réglé à approximativement 100°C . Ne pas utiliser de plaque chauffante électrique afin d'éviter les éclaboussures entraînant une perte d'échantillon.

5.3.2 Capsules. D'une capacité d'environ 200 ml, en porcelaine ou en verre borosilicaté, non gravées et à l'état neuf.

5.3.3 Spectrophotomètre. Appareil pouvant mesurer l'absorption à 405 nm.

5.3.4 Agitateur. En polyéthylène afin de ne pas égratigner la capsule.

5.3.5 Fioles jaugées. De 50 ml, 100 ml et 1000 ml.

5.3.6 Pipettes jaugées. De 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml et 5 ml.

5.3.7 Éprouvette graduée. De 100 ml, graduée en millilitres.

5.3.8 Balance de précision. Précision d'au moins 0,1 mg.

6 RÉACTIFS

6.1 Pureté des réactifs

N'utiliser que des produits chimiques de qualité "réactif" satisfaisant aux normes de pureté de l'American Chemical Society. D'autres réactifs peuvent être employés à condition de ne pas réduire l'exactitude du dosage.

6.2 Eau

De l'eau désionisée ou distillée et exempte de nitrates, ce qui est indiqué par un faible signal lors du dosage d'un "blanc".

6.3 Dispositif d'échantillonnage

6.3.1 Peroxyde d'hydrogène (3 p. 100). Étendre 10 ml de H_2O_2 concentré (30 p. 100) à 100 ml. Renouveler tous les jours.

6.3.2 Acide sulfurique (d.: 1,84). H_2SO_4 concentré, titrant au moins 95 p. 100.

6.3.3 Solution absorbante. Préparer la solution en versant 3 ml de H_2SO_4 concentré dans de l'eau distillée et étendre à 1 l. Ajouter 3 ml de H_2O_2 (à 3 p. 100) à 100 ml de cette solution. Renouveler tous les jours et tenir à l'abri de la chaleur excessive ou des rayons du soleil.

6.4 Récupération de l'échantillon

6.4.1 Hydroxyde de sodium (1 N approximativement). Ajouter lentement 40 g de pastilles de NaOH dans 800 ml à 900 ml d'eau dans un bécher de 2 l en agitant jusqu'à dissolution complète. Amener à 1 l et bien mélanger. Conserver dans une bouteille étanche.

6.4.2 Papier tournesol. Rouge.

6.5 Analyse

6.5.1 Phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Solide blanc pur. Attention: manipuler avec précaution.

6.5.2 Acide sulfurique (d.: 1,84). H_2SO_4 concentré titrant au moins 95 p. 100.

6.5.3 Hydroxyde d'ammonium (d.: 0,90). NH_4OH concentré.

6.5.4 Acide sulfurique fumant ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ libre). 15 p. 100 à 18 p. 100 en poids d'anhydride sulfurique libre.

6.5.5 Solution d'acide phénol-disulfonique. Dissoudre 25g de phénol dans 150 ml de H_2SO_4 concentré (d.: 1,84) en chauffant au bain-marie. Laisser refroidir et ajouter 75 ml de H_2SO_4 fumant (15 p. 100 à 18 p. 100 de SO_3) et chauffer au bain-marie à 100 °C (212 °F) pendant deux heures. Refroidir et conserver dans une bouteille foncée, bouchée à l'émeri. La solution devrait être incolore. Remarque: la solution s'altère à la longue.

6.5.6 Nitrate de potassium (KNO_3). Sécher à l'étuve à 105 °C à 110 °C pendant deux heures juste avant la préparation de la solution étalon.

6.5.7 Solution étalon mère de nitrate de potassium (1 ml = 1 mg de NO_2). Dissoudre dans l'eau exactement 2,1980 g de KNO_3 séché et amener à 1 l dans une fiole jaugée.

6.5.8 Solution étalon fille de nitrate de potassium (1 ml = 100 µg de NO_2). Étendre 10 ml de la solution étalon mère (paragraphe 6.5.7) à 100 ml avec de l'eau dans une fiole jaugée.

7 PRÉCAUTIONS SÉCURITAIRES

7.1 Le ballon dans lequel on fait le vide doit être recouvert de ruban ou de matière plastique éponge afin d'éviter les blessures en cas d'écrasement ou de bris.

7.2 L'acide sulfurique fumant employé pour la préparation de l'acide phénol-disulfonique est très corrosif et fume en atmosphère humide. Des gants, un tablier et un masque de protection doivent être portés lors de la préparation du réactif qui doit se faire sous une hotte.

7.3 Des acides et des bases concentrés sont employés tout au cours des manipulations en laboratoire. Il faut éviter la chaleur excessive et le contact avec la peau lorsqu'on les ajoute à d'autres solutions.

7.4 Le phénol pénètre rapidement dans la peau; une grande prudence est de mise.

8 MODE OPÉRATOIRE

8.1 Échantillonnage

8.1.1 Montage du dispositif de prélèvement. Pipeter 25 ml de la solution absorbante dans le ballon, dont la capacité est connue, et fixer au ballon le robinet à trois voies mis en position "purge" (voir la remarque 1). Assembler le dispositif schématisé à la figure 1 en s'assurant que tous les raccords en verre rodé sont bien graissés et que tous les raccords et accessoires sont étanches. Tourner le robinet du ballon à "vide" et y faire le vide jusqu'à un début d'ébullition de la solution. Lorsque ce point ne peut être aperçu, on le constatera par une valeur faible et constante (ordinairement autour de 20 mm à 30 mm de Hg (absolu) sur le manomètre. Fermer le robinet de la pompe puis arrêter la pompe. Les fuites s'affichent par une augmentation de la pression au manomètre. Le cas échéant, les éliminer par des mesures appropriées.

8.1.2 Prélèvement de l'échantillon. Introduire la sonde dans la cheminée ou le conduit jusqu'au tiers ou la moitié de la distance du centre en évitant les infiltrations d'air dans la cheminée autour de la sonde. Tourner le robinet du ballon à "purge". À l'aide de la pompe ou de la poire, aspirer le gaz d'émission dans la sonde et le robinet du ballon jusqu'à ce qu'ils aient atteint la température du gaz et qu'il n'y ait plus de traces de condensation. Si des traces demeurent, réchauffer la sonde et continuer à aspirer les gaz jusqu'à ce qu'elles disparaissent. Le robinet de la pompe et la pompe étant fermés, tourner le robinet du ballon à "vide" et prendre note de la température du ballon ainsi que de la pression absolue. Une feuille de données similaire à celle de la figure 2 peut être

utilisée à cette fin. Tourner immédiatement le robinet à "prélèvement" de sorte que le gaz pénètre dans le ballon. Lorsque ce dernier et la conduite d'échantillonnage sont à la même pression (après environ quinze secondes ordinairement), tourner le robinet à "purge" et détacher le ballon du montage. Agiter le ballon pendant cinq minutes et laisser le gaz en contact avec la solution absorbante toute la nuit.

REMARQUE 1: Ne pas lubrifier les six derniers millimètres du raccord à rodage normalisé T24/40 mâle afin de réduire le plus possible le contact de l'échantillon de gaz avec la graisse du robinet durant l'absorption.

8.2 Récupération de l'échantillon

8.2.1 À la fin de la période d'absorption, prendre note de la pression barométrique et de la température de la pièce où l'échantillon a été laissé. Relier un bout du robinet du ballon au manomètre à bout ouvert, tourner le robinet à la position faisant communiquer le ballon au manomètre, et lire la différence entre les niveaux de mercure. On obtient la pression interne absolue dans le ballon en soustrayant cette différence de la pression barométrique.

8.2.2 Transvaser la solution d'absorption dans une capsule de 200 ml et ajouter les eaux de rinçage (voir les remarques 2, 3, 4). Déposer 25 ml de solution absorbante fraîche comme "blanc" dans une autre capsule, et y ajouter la même quantité d'eau qui a servi à transvaser l'échantillon. Traiter le "blanc" comme l'échantillon.

REMARQUE 2: Lorsqu'une forte concentration d'oxydes d'azote est prévue, transvaser la solution dans une fiole jaugée de 50 ml plutôt que dans la capsule, et ajuster au trait de jauge avec de l'eau. En pipeter une fraction adéquate dans une capsule de 200 ml. De même, pour obtenir le "blanc", étendre 25 ml de la solution absorbante fraîche à 50 ml, et pipeter une fraction de cette solution égale à celle de l'inconnue dans une capsule de 200 ml.

REMARQUE 3: Au lieu de transvaser toute la solution inconnue, on peut, pour gagner du temps, en pipeter uniquement 15 ml dans la capsule. On peut procéder ainsi lorsque la concentration de NO_2 est assez élevée, et lorsque le vide dans le ballon avant le prélèvement de l'échantillon a été poussé jusqu'au point d'ébullition sous vide ou presque de la solution fraîche. Il y aurait diminution d'environ 1 p. 100 du volume de la solution lorsque la production de vide est poursuivie une minute après le point d'ébullition sous vide.

REMARQUE 4: Lorsqu'il faut réutiliser immédiatement le ballon ou expédier la solution à l'analyse, on peut garder toute la solution ou une portion de 15 ml dans une bouteille étanche jusqu'à l'analyse.

8.3 Analyse

8.3.1 Avec la solution de NaOH, rendre à peine basiques au papier tournesol ou au papier indicateur l'inconnue et le "blanc" (capsules). Ne pas ajouter plus de NaOH. Évaporer jusqu'à siccité les deux solutions au bain-marie et laisser refroidir. Ajouter très soigneusement 2 ml d'acide phénol-disulfonique à chaque résidu et triturer à l'aide d'une tige de polyéthylène afin d'assurer un contact total du résidu avec la solution. Ajouter dans les deux cas 1 ml d'eau et 4 gouttes de H_2SO_4 (d.: 1,84) et chauffer trois minutes au bain-marie en agitant de temps en temps. Laisser refroidir, ajouter 10 ml d'eau et bien mélanger en agitant. Ajouter goutte à goutte 15 ml d'une solution fraîche et refroidie de NH_4OH en agitant constamment. Vérifier à l'aide de papier tournesol qu'il y a excès de NH_4OH .

8.3.2 Lorsque des particules sont visibles dans les solutions, filtrer celles-ci sur du papier à texture moyenne de filtration rapide de 7 cm (voir la remarque 5) dans des fioles jaugées de 50 ml. Rincer les capsules trois fois avec 4 ml à 5 ml d'eau et filtrer les eaux de rinçage. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau et bien mélanger.

REMARQUE 5: Avec les étalons et les inconnues, utiliser le même type de papier filtre. On a pu constater un jaunissement du papier filtre dans le cas des échantillons plus concentrés. On doit tenir compte de ce facteur en employant le même type de papier filtre ou en rinçant le filtre jusqu'à la disparition de la couleur. On peut aussi centrifuger les solutions ammoniacales, au lieu de les filtrer, après les avoir diluées à 50 ml.

8.3.3 Mesurer l'absorption de l'inconnue et celle du "blanc" à 450 nm. Lorsque l'absorption est à l'extérieur du domaine de la courbe d'étalonnage, on peut employer des cuves plus minces ou utiliser un volume plus approprié de solution. Diluer cette dernière et le "blanc" dans la même proportion et lire l'absorption de l'échantillon par rapport à celle du "blanc".

8.3.4 Convertir les lectures photométriques en microgrammes de NO_2 à l'aide des courbes d'étalonnage.

REMARQUE 6: Les courbes d'étalonnage ne sont pas utilisables pendant une période prolongée. On conseille de mesurer l'absorption de solutions étalons avant chaque analyse ou au moins à quelques jours d'intervalle lorsque les analyses sont quotidiennes.

9 ÉTALONNAGE

9.1 Volume du ballon de prélèvement

Remplir d'eau le ballon et le robinet jusqu'à la clé du robinet. Déterminer le volume à 10 ml près en mesurant soit le volume ou la masse de l'eau. Inscrire sur le ballon son numéro et sa capacité.

9.2 Étalonnage du spectrophotomètre

Construire une courbe d'étalonnage pour la gamme des concentrations de 0 p.p.m. à 125 p.p.m. environ de NO_2 à partir d'échantillons de 2000 ml de gaz sec à 25 °C et 760 mm de Hg. À l'aide d'une microburette ou de pipettes, transvaser 0 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml et 5 ml de la solution étalon fille de KNO_3 (1 ml = 100 µg de NO_2) dans des capsules de 200 ml et ajouter 25 ml de la solution absorbante dans chacune des capsules. Poursuivre le traitement en suivant les étapes décrites aux sections 8.3 et 8.4. Construire la courbe en portant en ordonnée l'absorption des solutions à 405 nm et en abscisse le nombre de microgrammes de NO_2 .

REMARQUE 7: Dans le cas d'échantillons plus concentrés, la courbe reste utile si on dose de plus petits volumes de solution absorbante ou si on dilue la solution colorée avant d'effectuer la spectrophotométrie.

10 CALCULS

10.1 Correction du volume de l'échantillon de gaz

Ramener le volume de l'échantillon sec (après soustraction des constituants absorbés) à 25°C et 760 mm de Hg.

10.1.1 Calculer son volume à l'aide de l'équation suivante:

$$\begin{aligned}
 V_c &= (V_f - V_a) \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) \frac{T_{\text{ref}}}{P_{\text{ref}}} \\
 &= (V_f - V_a) \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) 0,392
 \end{aligned} \tag{1}$$

où:

V_c	:	volume corrigé de l'échantillon gazeux en millilitres
V_f	:	volume du ballon de prélèvement en millilitres
V_a	:	volume de la solution absorbante (25 ml)

- P_i : pression absolue dans le ballon avant le prélèvement en millimètres de Hg
 P_f : pression absolue dans le ballon après la période d'absorption en millimètres de Hg
 T_i : température absolue du ballon avant le prélèvement en degrés Kelvin (degrés Celsius +273)
 T_f : température absolue du ballon après la période d'absorption en degrés Kelvin (degrés Celsius +273)
 T_{ref} : température de référence (298 °K)
 P_{ref} : pression de référence (760 mm de Hg)

10.2 Calculer la concentration des oxydes d'azote (exprimée en NO_2) à l'aide de l'équation suivante:

$$[\text{NO}_2] = \left(\frac{24,45 \times 10^3}{46,01} \right) \frac{P}{V_c} \quad (2)$$

où:

- $[\text{NO}_2]$: concentration de NO_2 en p.p.m. à l'état sec à 25 °C et 760 mm de Hg
 V_c : volume corrigé de l'échantillon gazeux en millilitres
 P : poids de NO_2 mesuré dans l'échantillon gazeux en microgrammes
 $24,45 \times 10^3$: volume normal d'une mole de gaz à 25 °C et 760 mm de Hg en millilitres
 $46,01$: poids moléculaire de NO_2

REMARQUE 8: On peut convertir les parties par million (p.p.m.) de NO_2 en milligrammes par mètre cube (mg/m^3) ou en livres par pied cube (lb/pi^3) en les multipliant soit par 1,88 ou par $1,17 \times 10^{-7}$ respectivement. Utiliser le tableau de la figure 3 pour effectuer les calculs.

10.3 Calculer le débit masse d'émission des oxydes d'azote à l'aide de l'équation suivante:

$$Q_{E_{\text{NO}_2}} = Q_s \times [\text{NO}_2] \times 1,88 \times 10^{-6} \quad (3)$$

où:

- $Q_{E_{\text{NO}_2}}$: débit masse d'émission des NO_x (exprimé en NO_2), à l'état sec à 25 °C et 760 mm de Hg, en kilogrammes par heure
 $[\text{NO}_2]$: concentration de NO_2 en p.p.m. à l'état sec à 25 °C et 760 mm de Hg

Numéro de l'échantillon	Absorption @ 405 nm	Poids du NO ₂ dans l'échantillon gazeux P, µg	Volume corrigé de l'échantillon gazeux V _C , ml	Concentration de NO ₂			Débit du gaz de la cheminée $\frac{Q_s}{m^3/h}$	Débit massique d'émission de NO _x QE _{NO₂} , kg/h
				p.p.m.	µg/m ³	*lb/pi ³		

FIGURE 3 FEUILLE DE CALCUL DES CONCENTRATIONS DE NO_x

$$NO_2, p.p.m. = \frac{24,45 \times 10^3}{46.01} \frac{P}{V_C}$$

$$NO_2, mg/m^3 = NO_2, p.p.m. \times 1,88$$

$$NO_2, lb/pi^3 = NO_2, p.p.m. \times 1,17 \times 10^{-7}$$

*Pied cube standard.

- Q_s : débit volume du gaz de la cheminée, à l'état sec et à 25 °C et 760 mm de Hg, en mètres cubes par heure (voir équation B-2 dans le rapport EPS 1-AP-74-1)
- $1,88 \times 10^{-6}$: facteur de conversion des p.p.m. en kilogrammes par mètre cube à 25 °C et 760 mm de Hg

11 PRÉCISION ET EXACTITUDE⁽¹⁾

11.1 Une étude interlaboratoire de la précision et de l'exactitude du dosage des oxydes d'azote dans les produits gazeux de combustion par la présente méthode a permis d'en estimer la variance de la façon suivante.

Pour la gamme de concentrations de 20 p.p.m. à 2000 p.p.m. de NO_2 , la relation entre la composante interlaboratoire de la variance S_B (une estimation de la reproductibilité) et la concentration moyenne de ($[\overline{\text{NO}_2}]$) est la suivante:

$$S_B = 2,21\sqrt{[\overline{\text{NO}_2}]} - 1,18 \quad (4)$$

Dans la même gamme de concentrations, la relation entre la composante "intralaboratoire" de la variance S_W (une estimation de la répétabilité) et la concentration moyenne de NO_2 ($[\overline{\text{NO}_2}]$) est la suivante:

$$S_W = 1,52\sqrt{[\overline{\text{NO}_2}]} - 4,21 \quad (5)$$

où S_B , S_W , et $[\overline{\text{NO}_2}]$ sont exprimés en parties par million de NO_2 .

Des essais séparés sur le terrain, effectués dans le cadre de la même étude, ont donné une erreur type interlaboratoire de 14,5 p.p.m. dans la gamme de 90 p.p.m. à 260 p.p.m. de NO_2 . De plus, l'étude n'a révélé aucune erreur systématique significative dans le dosage avec un niveau de confiance de 99 p. 100.

11.2 L'équation suivante définit l'intervalle de confiance à 95 p. 100 (I.C.) de la moyenne de plusieurs dosages dans tout laboratoire:

$$\text{I.C.} = [\text{NO}_x] \pm 1,96 \sqrt{S_B^2 \pm \frac{S_W^2}{n}} \quad (6)$$

où:

n : nombre de dosages utilisés pour le calcul de la moyenne.

11.3 L'exactitude de la méthode a été vérifiée pour deux gammes de concentrations avec des ajouts dosés de monoxyde d'azote. Les concentrations moyennes étaient inférieures de 4,6 p. 100 et de 1,8 p. 100 aux valeurs exactes quand $[\text{NO}_2] \geq 700$ et ≤ 700 p.p.m. respectivement. Le test de Student indique que ces erreurs systématiques ne sont pas statistiquement significatives au niveau de confiance de 99 p. 100.

BIBLIOGRAPHIE

ASTM Method D1608-60 (67), "Standard Method of Test for Oxides of Nitrogen in Gaseous Combustion Products (Phenol-Disulfonic Acid Procedure)", Book of Standards, 1973, partie 23.

Mortens, H.H., L.A. Dee, J.T. Nakamura et F.C. Jaye, "Improved Phenol-Disulfonic Acid Method for Determination of NO_x from Stationary Sources", Environmental Science and Technology, 1973, vol. 7, p. 1152.^x

Robertson, D.J., R.H. Groth et E.G. Glastris, "Improvements in Phenol-Disulfonic Acid Method for Determination of NO_x ", Environmental Science and Technology, 1975, vol. 9, p. 979.

RÉFÉRENCE

1. ASTM Data Series Publication DS 55-S8. J.E. Howes jr., R.N. Pesut et J.F. Foster, "Interlaboratory Cooperative Study of the Precision and Accuracy of the Determination of Oxides of Nitrogen in Gaseous Combustion Products" (Dosage par l'acide phénol-disulfonique), Méthode D1608-60 de l'ASTM, 1973.



Environnement
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environment
Canada

Environmental
Protection
Service

Méthodes de référence normalisées en vue d'essais aux sources: mesure des émissions d'oxydes d'azote provenant de sources fixes

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-77-3

Direction générale de l'assainissement de l'air
Avril 1979